

(19)日本国特許庁 (JP)

公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196745

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 8 F 230/08
 G 0 2 C 7/04

識別記号 MNU
 行内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全11頁)

(21)出願番号 特願平5-338159

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000138082
 株式会社メニコン
 愛知県名古屋市名区葵3丁目21番19号
 (71)出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (72)発明者 松本 昌浩
 愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
 株式会社メニコン枇杷島研究所内
 (72)発明者 中田 和彦
 愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
 株式会社メニコン枇杷島研究所内
 (74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
 最終頁に続く

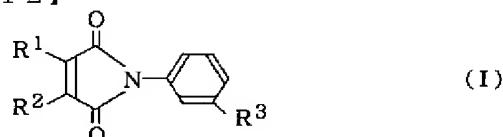
(54)【発明の名称】 眼用レンズ材料

(57)【要約】

【目的】 とくに紫外線吸収性および酸素透過性にすぐれるとともに、着色性をも呈する眼用レンズ材料を提供すること。

【構成】 一般式(I) :

【化12】



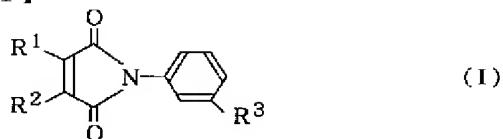
有した共重合成分を重合してなる眼用レンズ材料。

(式中、R¹ および R² は水素原子またはメチル基、R³ はトリアルキルシリル基、トリメチルシロキシシリル基、トリアルキルシリルアルキルエーテル基、トリメチルシロキシシリルアルキルエーテル基などを示す)で表わされるマレイミド(A)ならびにシリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体、フマレート誘導体、アミド系モノマーおよび脂肪酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種のモノマー(B)を含

【特許請求の範囲】

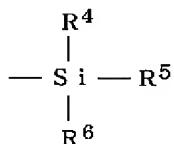
【請求項1】 一般式(I) :

【化1】



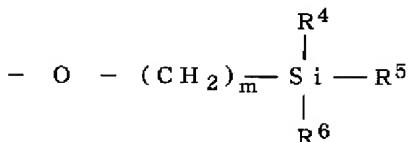
(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基、R³ は式 :

【化2】



(式中、R⁴ 、R⁵ およびR⁶ はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基またはトリメチルシリキシ基を示す)で表わされる基または式 :

【化3】



(式中、R⁴ 、R⁵ およびR⁶ は前記と同じ、mは0~3の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされるマレイミド(A)ならびにシリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体、スマレート誘導体、アミド系モノマーおよび脂肪酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種のモノマー(B)を含有した共重合成分を重合してなる眼用レンズ材料。

【請求項2】 共重合成分がマレイミド(A)を0.1~25重量%含有したものである請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項3】 共重合成分がモノマー(B)を3~99重量%含有したものである請求項1または2記載の眼用レンズ材料。

【請求項4】 共重合成分がマレイミド(A)およびモノマー(B)と共に重合可能なモノマー(C)を含有したものである請求項1、2または3記載の眼用レンズ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、眼用レンズ材料に関する。さらに詳しくは、すぐれた紫外線吸収性および酸素透過性を有するとともに、着色性をも呈し、たとえばコンタクトレンズ、眼内レンズなどに好適に使用しうる眼用レンズ材料に関する。

1
【0002】

【従来の技術】近年、眼用レンズを構成する成分中には、眼に悪影響を与える紫外線を吸収するために、たとえば特開平1-280464号公報などに開示されているように、ベンゾフェノンやベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤が添加されるようになってきた。しかしながら、かかる紫外線吸収剤は、眼用レンズ中に単に添加しただけでは容易に溶出してしまうおそれがあり、とくにシリコーンメタクリレートなどを主成分とし、酸素透過性の向上がはかられたコンタクトレンズなどにおいては、紫外線吸収剤が溶出しやすく、安全性面などで問題がある。

10
【0003】そこで、かかる問題の解決策として、特公昭52-48824号公報、特開昭61-52873号公報、特開平2-63463号公報などには、前記紫外線吸収剤に(メタ)アクリル基などの重合基を結合させ、重合体からの溶出を防ぐといった提案がなされている。しかしながら、かかるベンゾフェノンやベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤に重合基を結合させる反応は、合成上の制約から、合成物の純度を向上させることが困難であり、またコストが高いという問題がある。さらには、えられた合成物が眼用レンズを構成する重合性モノマーと反応することができないなどの問題がある。したがって、溶出性にまったく心配がないすぐれた紫外線吸収能を有する眼用レンズ材料の開発が望まれている。

【0004】また、たとえばカラーコンタクトレンズなどの着色眼用レンズをうるために、構成成分が溶出するおそれがなく、安全性にすぐれるとともに、着色性をも呈する眼用レンズ材料の開発が望まれている。

【0005】

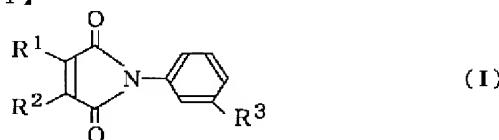
【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、前記従来技術に鑑みて主として紫外線吸収性および酸素透過性にすぐれるとともに、着色性をも呈する眼用レンズ材料を開発するべく鋭意研究を重ねた結果、かかる眼用レンズ材料をようやく見出し、本発明を完成するにいたった。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、一般式(I) :

【0007】

【化4】

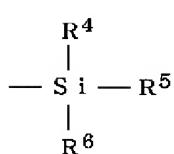


【0008】(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基、R³ は式 :

50
【0009】

3

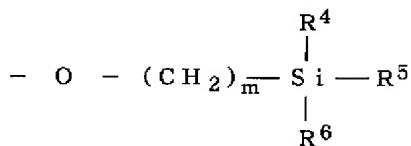
【化5】



【0010】(式中、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基またはトリメチルシリキシ基を示す)で表わされる基または式:

【0011】

【化6】



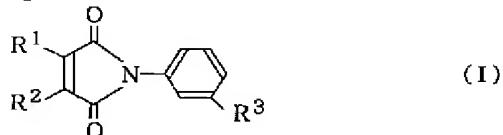
【0012】(式中、R⁴、R⁵およびR⁶は前記と同じ、mは0~3の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされるマレイミド(A)ならびにシリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体、フマレート誘導体、アミド系モノマーおよび脂肪酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種のモノマー(B)を含有した共重合成分を重合してなる眼用レンズ材料に関する。

【0013】

【作用および実施例】本発明の眼用レンズ材料は、前記したように、一般式(I):

【0014】

【化7】

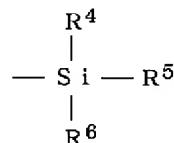


4

【0015】(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基、R³は式:

【0016】

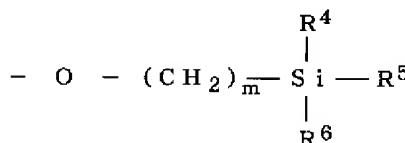
【化8】



10 【0017】(式中、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基またはトリメチルシリキシ基を示す)で表わされる基または式:

【0018】

【化9】



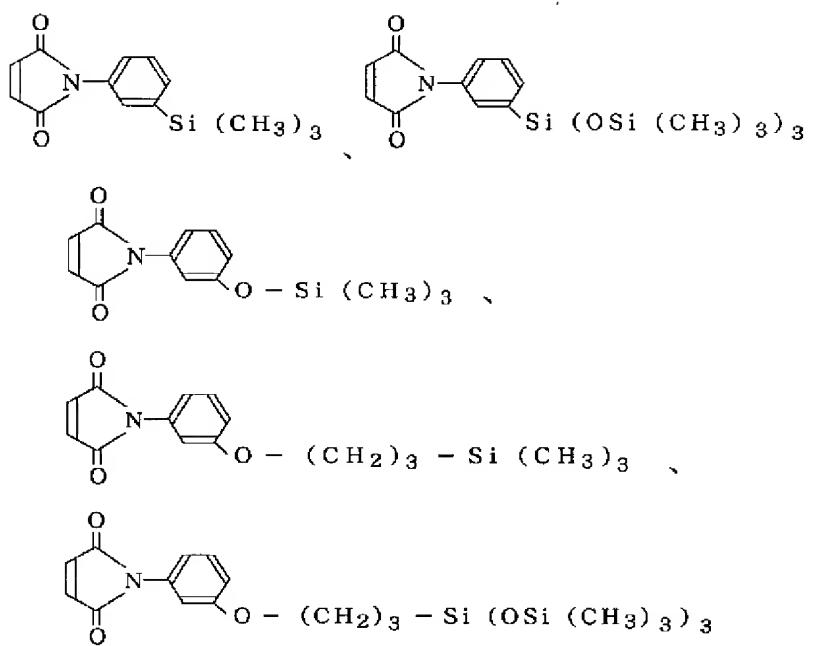
20 【0019】(式中、R⁴、R⁵およびR⁶は前記と同じ、mは0~3の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされるマレイミド(A)(以下、マレイミド(A)という)ならびにシリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体、フマレート誘導体、アミド系モノマーおよび脂肪酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種のモノマー(B)(以下、モノマー(B)という)を含有した共重合成分を重合してえられるものである。

30 【0020】前記マレイミド(A)の代表例としては、たとえば

【0021】

【化10】

5



6

【0022】などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0023】前記マレイミド(A)の配合量は、共重合成分全量の0.1~25重量%、なかんづく1~23重量%であることが好ましい。かかるマレイミド(A)の配合量が前記下限値未満であるばあいには、紫外線吸収性の面で効果が発現されにくくなる傾向があり、また前記上限値をこえるばあいには、他の共重合成分に溶解しにくくなったり、えられる眼用レンズ材料の透明性が低下する傾向がある。

【0024】前記モノマー(B)は、えられる眼用レンズ材料の使用目的に応じて前記マレイミド(A)と組み合わせて用いられる成分であり、シリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体、フマレート誘導体、アミド系モノマーおよび脂肪酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種のモノマーである。

【0025】前記シリコン含有(メタ)アクリレートの代表例としては、たとえばペンタメチルジシロキサニルメチル(メタ)アクリレート、ペンタメチルジシロキサニルプロピル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、モノ[メチルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ]ビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス[メチルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ]シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0026】前記シリコン含有スチレン誘導体の代表例*50

20*としは、たとえばトリメチルシリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレンなどあげられる。

【0027】前記アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体の代表例としては、たとえばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、トリメチルスチレン、t-ブチルスチレンなどがあげられる。

【0028】前記フマレート誘導体の代表例としは、たとえばジエチルフマレート、ジプロピルフマレート、ジイソプロピルフマレート、ジブチルフマレート、ジ-*t*-ブチルフマレート、ジベンチルフマレート、ジオクチルフマレート、ジデシルフマレート、ジ(2-エチルヘキシル)フマレート、ジシクロヘキシルフマレート、ジ(*t*-ブチルシクロヘキシル)フマレート、ビス(トリメチルシクロヘキシル)フマレートなどの直鎖状、分岐鎖状、環状のジアルキルフマレート；ビス(トリフルオロエチル)フマレート、ビス(テトラフルオロプロピル)フマレート、ビス(ヘキサフルオロイソプロピル)

40 フマレート、ビス(ドデカフルオロベンチル)フマレートなどのジ(フルオロアルキル)フマレート；ビス(トリメチルシリルプロピル)フマレート、ビス(ペンタメチルジシロキサニルプロピル)フマレート、ビス[(トリメチルシロキシ)テトラメチルジシロキサニルプロピル]フマレート、ビス[(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル]フマレート、ビス[(テトラキス(トリメチルシロキシ)トリメチルシリロキサニル)プロピル]フマレートなどのシリコン含有フマレート；トリフルオロエチル(トリメチルシリメチル)フマレート、トリフルオロエチル(トリメチ

ルシリルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (トリメチルシリルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (トリメチルシリルプロピル) フマレート、オクタフルオロベンチル (トリメチルシリルメチル) フマレート、オクタフルオロベンチル (トリメチルシリルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル (ペンタメチルジシロキサニルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (ペンタメチルジシロキサニルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (ペンタメチルジシロキサニルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (ペンタメチルジシロキサニルプロピル) フマレート、オクタフルオロベンチル (ペンタメチルジシロキサニルメチル) フマレート、オクタフルオロベンチル (ペンタメチルシリルキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (テトラメチル (トリメチルシリルキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (テトラメチル (トリメチルシリルキシ) ジシロキサニルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (テトラメチル (トリメチルシリルキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (テトラメチル (トリメチルシリルキシ) ジシロキサニルプロピル) フマレート、オクタフルオロベンチル (テトラメチル (トリメチルシリルキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、オクタフルオロベンチル (テトラメチル (トリメチルシリルキシ) ジシロキサニルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル (トリス (トリメチルシリルキシ) シリルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (トリス (トリメチルシリルキシ) シリルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (トリス (トリメチルシリルキシ) シリルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソブロピル (トリス (トリメチルシリルキシ) シリルプロピル) フマレート、オクタフルオロベンチル (トリス (トリメチルシリルキシ) シリルメチル) フマレート、オクタフルオロベンチル (トリス (トリメチルシリルキシ) シリルプロピル) フマレートなどのがげられる。

【0029】前記アミド系モノマーの代表例としては、たとえば(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミドなどがあげられる。

【0030】前記脂肪酸ビニルエステルの代表例としては、たとえばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリシン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニルなどがあげられる。

【0031】これらモノマー(B)は、単独でまたは2

種以上を混合して用いることができ、またその配合量は、共重合成分全量の3~99重量%、なかんづく5~90重量%であることが好ましい。かかるモノマー(B)の配合量が前記下限値未満であるばあいには、前記マレイミド(A)がこれらモノマー(B)に溶解しにくくなる傾向があり、また前記上限値をこえるばあいには、えられる眼用レンズ材料の紫外線吸収性が低下する傾向がある。

【0032】なお、本発明において、たとえばさらに酸素透過性にすぐれた眼用レンズ材料をえようとするばあいには、前記モノマー(B)のなかから、たとえばシリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体などを選んで用いることが好ましい。

【0033】また、たとえば高機械的強度を有する眼用レンズ材料をえようとするばあいには、前記モノマー(B)のなかから、たとえばシリコン含有スチレン誘導体、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体などを選んで用いることが好ましい。

【0034】また、たとえば親水性にすぐれた眼用レンズ材料をえようとするばあいには、前記モノマー(B)のなかから、たとえばアミド系モノマーなどを選んで用いることが好ましい。

【0035】本発明の眼用レンズ材料は、前記マレイミド(A)およびモノマー(B)を含有した共重合成分を重合してえられるものであるが、これらのほかにも、えられる眼用レンズ材料の使用目的に応じて、共重合成分としてこれらマレイミド(A)およびモノマー(B)と共に重合可能なモノマー(C)(以下、モノマー(C)という)を任意に用いることができる。なお、かかるモノマー(C)の組み合わせおよびそれぞれの使用量は、目的とする眼用レンズ材料の材質に応じて適宜選択すればよい。

【0036】前記モノマー(C)の代表例としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、t-ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル(メタ)アクリレート；N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイ

ミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-ヒドロキシエチルマレイミド、N-ヒドロキシエチルフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド、N-(2,2,2-トリフルオロエチル)マレイミド、N-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)マレイミド、N-トリフルオロメチルフェニルマレイミド、N-パーフルオロプロピルマレイミド、N-(4-パーフルオロブチル)フェニルマレイミド、N-パーフルオロオクチルマレイミド、N-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルマレイミド、N-(3,5-ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)フェニルマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミドなどのマレイミド(A)以外のマレイミド系化合物；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペニタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有アルキル(メタ)アクリレート；スチレン；4-ビニルベンジル-2',2',2'ートリフルオロエチルエーテル、4-ビニルベンジル-2',2',3',3'、4',4'ーへプタフルオロブチルエーテル、4-ビニルベンジル-3',3',3'ートリフルオロプロピルエーテル、4-ビニルベンジル-3',3'、4',4',5',5',6',6'ーノナフルオロヘキシルエーテル、4-ビニルベンジル-4',4',5',5',6',6',7',7',8',8'ーウンデカフルオロオクチルエーテル、o-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、p-フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、p-フルオロスチレン、p-トリフルオロメチルスチレン、o-トリフルオロメチルスチレン、m-トリフルオロメチルスチレンなどのフッ素含有スチレン誘導体；N-ビニルピロリドン、 α -メチレン-N-メチルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルラクタム；4-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルサクシンイミドなどのヘテロ環式N-ビニルモノマー；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレ

ート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸；N-(メタ)アクリロイルピロリドン；アミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシル基含有(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレートなどの芳香環含有(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0037】なお、本発明において、たとえばより酸素透過性にすぐれた眼用レンズ材料をえようとするばあいには、前記モノマー(C)のなかから、たとえばフッ素含有スチレン誘導体、フッ素含有アルキル(メタ)アクリレートなどが主に好ましく選ばれる。

【0038】レンズを補強して強度的に良好な眼用レンズ材料をえようしたり、該眼用レンズ材料の硬度を調節しようとするばあいには、前記モノマー(C)のなかから、たとえばアルキル(メタ)アクリレート、スチレン、マレイミド(A)以外のマレイミド系化合物、(メタ)アクリル酸などが主に好ましく選ばれる。

【0039】脂質などの汚れに対して、レンズをさらに汚れにくくするばあいには、前記モノマー(C)のなかから、たとえばフッ素含有アルキル(メタ)アクリレート、フッ素含有スチレン誘導体などが主に好ましく選ばれる。

【0040】レンズに親水性を付与したり、含水性の柔軟な眼用レンズ材料をえようとするばあいには、前記モノマー(C)のなかから、たとえば水酸基含有(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-ビニルラクタムなどが主に好ましく選ばれる。

【0041】高屈折率の眼用レンズ材料をえようとするばあいには、前記モノマー(C)のなかから、たとえばスチレン、マレイミド(A)以外のマレイミド系化合物、芳香環含有(メタ)アクリレートなどが主に好ましく選ばれる。

【0042】前記モノマー(C)の使用量は、えられる眼用レンズ材料の使用目的に応じて任意に決定さればよいが、通常共重合成分全量の3~96重量%、なかんづく10~94重量%であることが好ましい。かかる使用量が前記下限値未満であるばあいには、えられる眼用

11

レンズ材料の強度や耐汚染性が低下する傾向があり、また前記上限値をこえるばあいは、眼用レンズ材料の紫外線吸収性および酸素透過性が低下する傾向がある。

【0043】また、本発明においては、前記マレイミド(A)およびモノマー(B)、モノマー(C)から1種または2種以上を選択し、重合してえられるマクロモノマーや、特開平2-188717号公報、特開平2-213820号公報、特開平3-43711号公報に開示されているマクロモノマーを、眼用レンズ材料をうる際の共重合成分として用いることができ、かかるマクロモノマーの使用量は、目的に応じて適宜調整すればよい。なお、前記マクロモノマーのなかで分子内に少なくとも2個の重合性基を有するものは、架橋剤として用いることもできる。

【0044】さらに、本発明においては、眼用レンズ材料(硬質材料または軟質材料)をうるための一任意成分として通常の架橋剤を使用することができる。

【0045】前記架橋剤は、眼用レンズ材料内に三次元架橋構造を形成し、強靭で機械的強度や硬度が向上した眼用レンズ材料とするとともに、均一で透明かつ白濁がなく歪みもない光学性に富む眼用レンズ材料とすることができる成分である。またそのほかの架橋効果、たとえば耐薬品性、耐熱性、形状安定性などの耐久性を向上させたり、溶出物を少なくしたりする効果も奏する。

【0046】前記架橋剤の代表例としては、たとえば4-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、3-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート、 α -メチレン-N-ビニルピロリドン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベン

12

ゼン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシソプロピル)ベンゼンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0047】前記架橋剤の使用量は、硬質眼用レンズ材料をえようとするばあいには、通常共重合成分全量100部(重量部、以下同様)に対して0.1~1.5部程度、なかんづく1~10部程度であることが好ましく、また軟質眼用レンズ材料をえようとするばあいには、通常共重合成分全量100部に対して0.1~1.5部程度、なかんづく0.2~1部程度であることが好ましい。かかる使用量が前記下限値未満であるばあいには、架橋剤を使用する効果が充分にえられなくなる傾向があり、また前記上限値をこえるばあいには、えられる眼用レンズ材料が脆くなり、衝撃などの応力に対して弱くなる傾向がある。

【0048】なお、本発明においては、前記マレイミド(A)およびモノマー(B)、ならびに必要に応じてモノマー(C)などの共重合成分が全量で100部となるように、各共重合成分の配合量が調整される。

【0049】前記マレイミド(A)およびモノマー(B)、ならびにモノマー(C)などの共重合成分から本発明の眼用レンズ材料を製造する方法としては、たとえば各成分を均一に配合して重合開始剤を加え、通常行なわれている方法によって重合に供し、重合体をうる方法などがある。

【0050】前記重合体をうる方法としては、たとえば各成分にラジカル重合開始剤を配合したのち、室温から120°Cまでおよそ10数時間で順次昇温して重合を完結させる方法(加熱重合法)、各成分に光重合開始剤を配合したのち、光重合開始剤の吸収帯に応じた波長の光線、たとえば紫外線を照射して重合を行なう方法(光重合法)、該加熱重合法と該光重合法とを組み合わせた方法などがある。

【0051】前記加熱重合法によって重合を行なうばあいには、恒温槽または恒温室内で加熱してもよく、たとえばマイクロ波などの電磁波を照射してもよく、かかる加熱は段階的に行なっていいもよい。また、前記光重合法によって重合を行なうばあいには、さらに増感剤を添加してもよい。

【0052】眼用レンズ材料の製造は、たとえば塊状重合法、溶液重合法などによって行なうことができるが、材料を効率よく生産するためには、通常の塊状重合法を採用することが好ましい。

【0053】前記ラジカル重合開始剤の代表例としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレノニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、七チルヒドロパーオキサイド、クメンパーオキサイ

13

ド、過酸化ベンゾイルなどがあげられる。

【0054】前記光重合開始剤の代表例としては、たとえばベンゾイン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルオルソベンゾインベンゾエート、メチルベンゾイルフォーメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテルなどのベンゾイン系光重合開始剤；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-i-ブロピル- α -ヒドロキシイソブチロフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンなどのフェノン系光重合開始剤；1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン；1-フェニル-1,2-ブロパンジオニ-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム；2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤；ジベンゾスバルон；2-エチルアントラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノンベンジルなどがあげられる。

【0055】前記ラジカル重合開始剤または光重合開始剤は、各々のなかから1種または2種以上を選択して用いることができる。かかる重合開始剤の使用量は、重合を開始させるのに充分な量であればよいが、通常共重合成分全量100部に対して0.001~5部程度、なんづく0.001~2部程度であることが好ましい。

【0056】かくしてえられる眼用レンズ材料を用いて眼用レンズ、たとえばコンタクトレンズを作製する方法としては、たとえばえられた重合体に切削、研磨などの機械加工を施し、所望の形状のレンズをうる方法があるが、そのほかにも、所望の形状を与える成形型を用意し、この型のなかで前記各成分を直接重合して成形する方法がある。このばあいには、えられたコンタクトレンズに必要に応じて機械的な仕上げ加工を施してもよい。

【0057】つぎに本発明の眼用レンズ材料を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0058】実施例1（硬質眼用レンズ材料）

N-(3-トリメチルシリルフェニル)マレイミド（以下、TMSPhMIという）3部、トリス(トリメチルシリキシ)シリルプロピルメタクリレート（以下、TMSMAという）35部、メチルメタクリレート（以下、MMAという）57部、エチレングリコールジメタクリレート（以下、EDMAという）5部および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)（以下、V-65という）0.1部を三角フラスコ（容量100mL）内で混合し、内径15mmの試験管に入れ、エージレス挿入後に脱気し、恒温水槽中35°Cで40時間、50°Cで8時間保持し、熱風循環乾燥機中50~120

14

°Cまで毎時10°Cずつ昇温させて重合を完結させた。えられた重合体を以下に示す各試験項目（（イ）～（ニ））に応じて切削し、以下に示す試験方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0059】また、えられたフィルムの紫外線吸収能については、該フィルムの光線透過率を示すチャートを図1に示す。

【0060】試験項目

（イ）紫外線透過率

10 厚さ0.2mm、直径12.7mmの研磨したフィルムについて、（株）島津製作所製の島津自記分光光度計（UV-3100）を用い、190~380nmにおける透過率を測定した。

【0061】（ロ）可視光線透過率

厚さ0.2mm、直径12.7mmの研磨したフィルムについて、（株）島津製作所製の島津自記分光光度計（UV-3100）を用い、380~700nmにおける透過率を測定した。

【0062】なお、実施例1.1においては、完全に膨潤

20 した厚さ0.2mm、直径12.7mmのフィルムをソフトコンタクトレンズ専用の洗浄液（商品名メニクリーン、（株）メニコン製）で洗浄したものを、前記（イ）紫外線透過率および（ロ）可視光線透過率の測定に用いた。

【0063】（ハ）酸素透過係数

理化精機工業（株）製の製科研式フィルム酸素透過率計を用い、35°Cで電極法にしたがって厚さ0.2mm、直径12.7mmのフィルムの酸素透過量を測定し、酸素透過係数を求めた。

30 【0064】なお、表1中の単位は、 $\times 10^{-11}$ (cm²/sec) · (mLO₂ / (mL · mmHg)) である。

【0065】（ニ）ショア-D硬度

（株）テクロック製のデューロメーター（GS-702）を用い、25°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、厚さ4.0mm、直径12.7mmの試験片について測定した。

【0066】実施例2~10および比較例1~2（硬質眼用レンズ材料）

40 実施例1において、成分を表1に示すように変更したほかは実施例1と同様の操作および条件にて重合体を作製し、えられた重合体について実施例1と同様の試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0067】また、実施例2および8ならびに比較例1でえられたフィルムの紫外線吸収能については、該フィルムの光線透過率を示すチャートを図2（実施例2）、図3（実施例8）および図5（比較例1）に示す。

【0068】なお、表1中の略語はそれぞれ以下の物質を示す。

50 【0069】TMSPhMI : N-(3-トリメチルシリ

15

リルフェニル) マレイミド
TMSPPhMI : N-(3-(トリメチルシリルプロピルエーテル) フェニル) マレイミド
TMSMA : トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート
TMSST : トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン
t-BuST : t-ブチルスチレン
F₄SiF : ヘキサフルオロイソプロピル(トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル)フマレート
DMAA : N,N-ジメチルアクリラミド
MMA : メチルメタクリレート
6FPMA : ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート
C₄F₉PhMI : N-(4-パーグルオロブチルフェニル) マレイミド
PhMI : フェニルマレイミド
マクロモノマーA : 式:

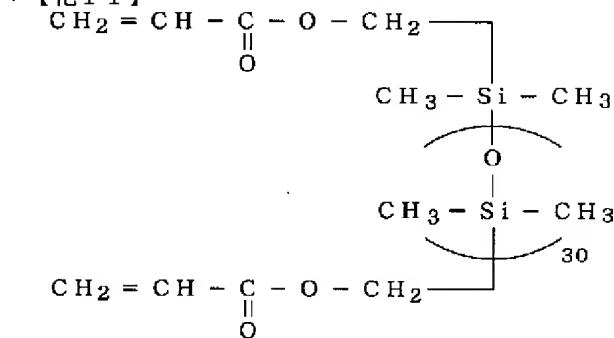
【0070】

10

表
*

1

*【化11】



16

【0071】で表わされる化合物

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート

VBMA : 4-ビニルベンジルメタクリレート

V-65 : 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)

【0072】

【表1】

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	比較例1	比較例2
成 分 (部)	TMSPhMI	3	1	3	3	3	3	10	20	-	-	-
	TMSPPhMI	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
	TMSMA	35	35	45	-	50	35	-	25	-	35	35
	TMSST	-	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-
	t-BuST	-	-	-	-	-	-	55	-	15	-	35
	F ₄ SiF	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	DMAA	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	VAC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MMA	57	59	15	15	27	50	30	55	60	55	57
	6FPMA	-	-	30	30	-	-	-	-	-	-	-
重 合 体 物 性	HEMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HBMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C ₄ F ₉ PhMI	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
	マクロモノマーA	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	PhMI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
	EDMA	5	5	7	-	10	2	-	5	-	5	5
	VBMA	-	-	-	7	-	-	2	-	5	-	5
	V-65	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【0073】表1に示された結果ならびに図1～3および図5の光線透過率を示すチャートから、実施例1～10でえられた眼用レンズ材料は、比較例1～2でえられた眼用レンズ材料と比べて、とくに紫外線吸収性および酸素透過性にすぐれたものであることがわかる。

【0074】実施例11(軟質眼用レンズ材料)

TMSPhMI 2部、酢酸ビニル(以下、VACといふ)5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下、HEMAといふ)90部、2-ヒドロキシブチルメ

※タクリレート(以下、HBMAといふ)3部、EDMA 0.2部およびV-65 0.05部を三角フラスコ(容量1000ml)内で混合し、内径15mmの試験管に入れ、エージレス挿入後に脱氣し、恒温水槽中35℃で40時間、50℃で8時間保持し、熱風循環乾燥機中で60℃、70℃および80℃で各4時間ずつ重合を行ない、重合を完結させた。えられた重合体を切削加工し、生理食塩水中に浸漬して完全に膨潤させ、前記試験項目(イ)および(ロ)の試験を行なった。その結果、

17

紫外線透過率は1%未満であり、可視光線透過率は90%をこえた。

【0075】また、生理食塩水によって完全に膨潤させた厚さ0.2mm、直径12.7mmのフィルムを、168時間生理食塩水中で煮沸したのち、前記試験(イ)および(ロ)と同様にして紫外線透過率および可視光線透過率を測定したところ、前記煮沸前の各透過率とまったく変化がなかった。

【0076】したがって、かかる実施例11でえられた軟質眼用レンズ材料が煮沸耐久性にすぐれたものであることがわかる。

【0077】さらに、えられたフィルムの紫外線吸収能については、該フィルムの含水した状態での光線透過率を示すチャートを図4に示す。

【0078】比較例3(軟質眼用レンズ材料)

実施例11において、TMSPhMIを用いずに、HEMAの使用量を92部に変更したほかは実施例11と同様の操作および条件にて重合体を作製し、えられた重合体について実施例11と同様の試験を行なった。その結果、紫外線透過率は67%であり、可視光線透過率は90%をこえた。

【0079】このように、実施例11でえられた眼用レンズ材料は、比較例3でえられた眼用レンズ材料と比べて、とくに紫外線吸収性にすぐれたものであることがわ

18

かる。

【0080】なお、実施例1~11でえられたフィルムの外観を目視にて観察したところ、いずれも黄色透明であったことから、マレイミド(A)による着色効果が確認された。

【0081】

【発明の効果】本発明の眼用レンズ材料は、きわめてすぐれた紫外線吸収性および酸素透過性を有するとともに、着色性をも呈し、さらに硬質眼用レンズ材料として

10 好適な硬度、軟質眼用レンズ材料として好適な煮沸耐久性を併せもつものであるから、たとえばコンタクトレンズ、眼内レンズなどに好適に使用しうるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1でえられたフィルムの光線透過率を示すチャートである。

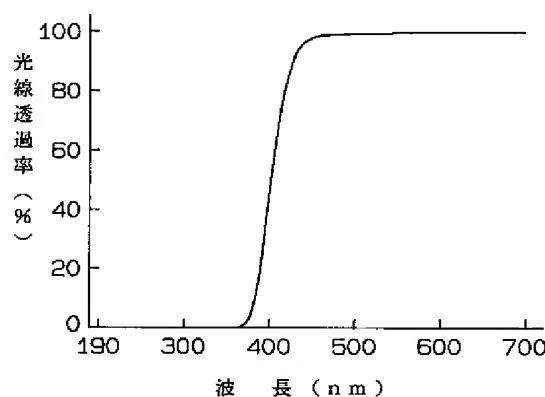
【図2】実施例2でえられたフィルムの光線透過率を示すチャートである。

【図3】実施例8でえられたフィルムの光線透過率を示すチャートである。

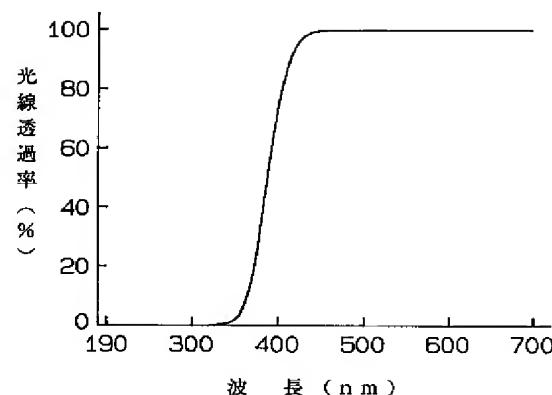
20 【図4】実施例11でえられたフィルムの光線透過率を示すチャートである。

【図5】比較例1でえられたフィルムの光線透過率を示すチャートである。

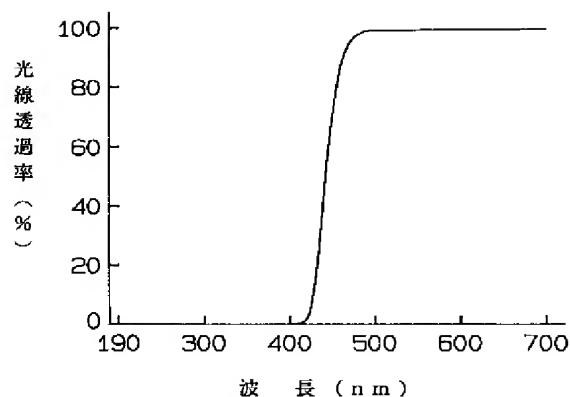
【図1】



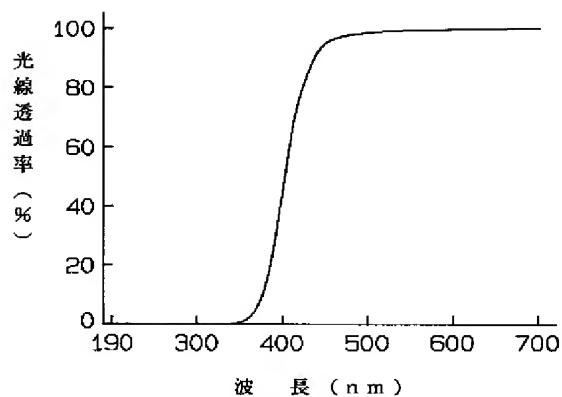
【図2】



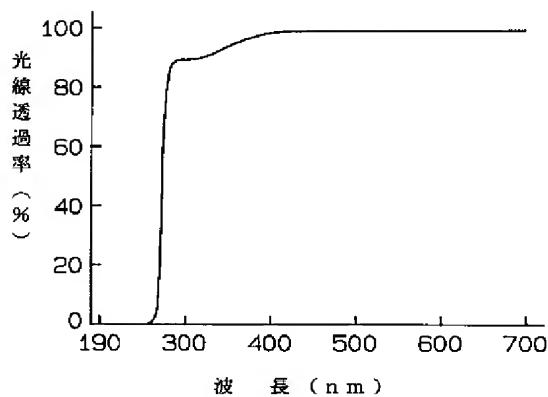
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 一戸 省二

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 山崎 敏夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内